

1/9/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009165904

WPI Acc No: 1992-293338/ 199236

XRAM Acc No: C92-130411

XRPX Acc No: N92-224704

Moisture-curable polyurethane-based plaster casts - contain mixt. of
aromatic and aliphatic polyisocyanate cpds. on flexible support

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: JANSEN B; MUELLER H; RICHTER R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4105908	A	19920827	DE 4105908	A	19910226	199236 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4105908 A 19910226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4105908	A		6 A61L-015/12	

Abstract (Basic): DE 4105908 A

The plaster casts (I) contain, on a flexible support material, compsn. (II) comprising (A) at least one aromatic polyisocyanate (B) at least one aliphatic polyisocyanate of formula $P'(NCO)_n P'$ = 2-18C aliphatic hydrocarbon, 5-10C cycloaliphatic hydrocarbon, or 6-n = 2-4 (C) at least one catalyst (D) auxiliaries and additives.

Prepn. of (I) comprises homogenously distributing (II) on surface of support material with substantial exclusion of moisture.

USE/ADVANTAGE - Prepn. of plaster casts setting on exposure to water, (I) do not contain high content of free 4,4'-diphenylmethane di-isocyanate (III), high content of (III) being undesirable on health and work hygiene groun

Dwg.0/0

Title Terms: MOIST; CURE; POLYURETHANE; BASED; PLASTER; CAST; CONTAIN;
MIXTURE; AROMATIC; ALIPHATIC; POLY; ISOCYANATE; COMPOUND; FLEXIBLE;
SUPPORT

Derwent Class: A25; A96; D22; P34

International Patent Class (Main): A61L-015/12

International Patent Class (Additional): C08G-018/72

File Segment: CPI; EngPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 05 908 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 05 908.5
㉑ Anmeldetag: 26. 2. 91
㉒ Offenlegungstag: 27. 8. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
A61 L 15/12
C 08 G 18/72
// C08G 18/76, 18/75,
18/74, 18/73, 18/79,
18/10, 18/30

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Jansen, Bernhard, Dr., 5000 Köln, DE; Müller,
Hanns-Peter, Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE;
Richter, Roland, Dr., 5090 Leverkusen, DE

㉖ Stützverbände

㉗ Die Erfindung betrifft Stützverbände, die eine neuartige Polyisocyanat-Zubereitung auf einem Trägermaterial enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Polyisocyanat-Zubereitungen auf einem Trägermaterial für Stützverbände.

DE 41 05 908 A 1

DE 41 05 908 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Stützverbände, die eine neuartige Polyisocyanat-Zubereitung auf einem Trägermaterial enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Polyisocyanat-Zubereitungen auf einem Trägermaterial für Stützverbände.

In der DE-B-23 57 931 werden Stützverbände beschrieben, deren Härungsprinzip die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Wassermolekülen ist. Diese Verbandsmaterialien bestehen aus einem flexiblen Trägermaterial, welches mit einer Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung, vorzugsweise einem Isocyanat-Präpolymer, imprägniert oder beschichtet ist.

Die Polyurethan-Zubereitungen nach DE-B-26 51 082 und EP-B-86 621 unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der verwendeten Katalyse für die feuchtigkeitshärtende Abreaktion des Polyurethanharzes. Es handelt sich hier ebenfalls um Semipräpolymere.

EP-A 4 01 591 beschreibt Isocyanat-Zubereitungen für Stützverbände, welche sich durch eine verringerte Schaumentwicklung auszeichnen. Hierdurch sind höhere Beharungsgrade möglich, ohne daß der Verband durch Zusetzen der Poren luftundurchlässig wird. Als Polyurethanharze werden jedoch herkömmliche Semiprepolymere verwendet.

In EP-A 02 21 669 werden ebenfalls Semiprepolymere als Polyurethanharze verwendet, jedoch sind als Additive diverse Schmier- und Gleitmittel zugesetzt, so daß Abrollwiderstand und Modellierbarkeit des Verbandes verbessert sind.

EP-A 3 05 804 beschreibt ebenfalls Gleitmittel für Polyurethanstützverbände, welche als Additive den Semipolymeren zugesetzt werden, jedoch sind diese segmentiert aufgebaut und besitzen einen linearen Aufbau mit einem hydrophoben Mittelblock und hydrophilen Endblöcken.

Das verwendete Isocyanatpräpolymer ist ein Semipräpolymer und enthält im allgemeinen zwischen 10 und 25 Gew.-% an freiem MDI.

Hohe Gehalte an freiem MDI sind jedoch aus gesundheitlichen und gewerbehygienischen Erwägungen bedenklich. Dies gilt ganz besonders für Anwendungen wie Polyurethanstützverbände.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es folglich, den Hauptnachteil der handelsüblichen Polyurethanstützverbände zu beseitigen, nämlich den hohen Gehalt an MDI.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyurethan-Stützverbände, die auf einem flexiblen Trägermaterial eine Polyisocyanatzubereitung enthalten, bestehend aus:

- a) mindestens einem aromatischen Polyisocyanat,
- b) mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat,
- c) mindestens einem Katalysator und
- d) Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitung aus mindestens einem organischen, modifizierten Polyisocyanat besteht, d. h. aus beliebigen Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei organisch gebundene, an aliphatischen Resten R befindliche Isocyanatgruppen enthalten und der allgemeinen Formel



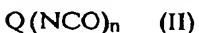
entsprechen, in der

$n = 2$ bis 4 und

- P — einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
— einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
— einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 25, vorzugsweise 7 bis 21 C-Atomen bedeutet.

Die Komponente a) der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitung besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat, d. h. aus beliebigen Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei organisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen.

Hierzu gehören sowohl niedermolekulare Polyisocyanate mit einem unter 400 liegenden Molekulargewicht als auch Modifizierungsprodukte derartiger niedermolekularer Polyisocyanate mit einem aus der Funktionalität und dem Gehalt an funktionellen Gruppen berechenbaren, zwischen 400 und 10 000, vorzugsweise 600 und 8000 und insbesondere 800 bis 5000, liegenden Molekulargewicht. Geeignete niedermolekulare Polyisocyanate sind beispielsweise solche der Formel



in der

$n = 2$ bis 4, vorzugsweise 2, und

- Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen,
oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten.

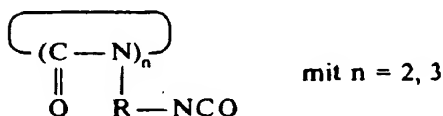
Geeignete derartige niedermolekulare Polyisocyanate sind z. B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat.

cyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4''-triisocyanat oder Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden.

Geeignete höhermolekulare Polyisocyanate sind Modifizierungsprodukte derartiger einfacher Polyisocyanate, d. h. Polyisocyanate mit z. B. Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Biuret- oder Uretidion-Struktureinheiten, wie sie nach an sich bekannten Verfahren des Standes der Technik aus den beispielhaft genannten einfachen Polyisocyanaten der oben genannten allgemeinen Formel hergestellt werden können. Unter den höhermolekularen, modifizierten Polyisocyanaten sind insbesondere die aus der Polyurethanchemie bekannten Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 10 000, vorzugsweise 600 bis 8000 und insbesondere 800 bis 5000 von Interesse. Diese Verbindungen werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an einfachen Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art mit organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere organischen Polyhydroxylverbindungen hergestellt. Geeignete derartige Polyhydroxylverbindungen sind sowohl einfache mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 599, vorzugsweise 62 bis 200 wie z. B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Propandiol-1,2 oder Butandiol-1,2, insbesondere jedoch höhermolekulare Polyetherpolyole und/oder Polyesterpolyole der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art mit Molekulargewichten von 600 bis 8000, vorzugsweise 500 bis 4000, die mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4 primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen. Selbstverständlich können auch solche NCO-Präpolymere eingesetzt werden, die beispielsweise aus niedermolekularen Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art und weniger bevorzugten Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen wie z. B. Polythioetherpolyolen, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyacetalen, Polyhydroxypolycarbonaten, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyesteramiden oder Hydroxylgruppen aufweisenden Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Verbindungen erhalten worden sind. Zur Herstellung der NCO-Präpolymeren geeignete Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, sind beispielsweise die in US-PS 42 18 543, Kolonne 7, Zeile 29 bis Kolonne 9, Zeile 25 beispielhaft offenbarten Verbindungen. Bei der Herstellung der NCO-Präpolymeren werden diese Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen mit einfachen Polyisocyanaten der oben beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von ca. 1,5 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 15 : 1 zur Umsetzung gebracht. Die NCO-Präpolymeren weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 2,5 bis 25, vorzugsweise 6 bis 22 Gew.-% auf. Hieraus geht bereits hervor, daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter "NCO-Präpolymeren" bzw. unter "Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen" sowohl die Umsetzungsprodukte als solche als auch ihre Gemische mit überschüssigen Mengen an nicht umgesetzten Ausgangspolyisocyanaten, die oft auch als "Semipräpolymere" bezeichnet werden, zu verstehen sind.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugte Polyisocyanatkomponenten a) sind die in der Polyurethanchemie üblichen technischen, aromatischen Polyisocyanate, d. h. 2,4-diisocyanatotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemische mit den entsprechenden 2,4'- und 2,2'-Isomeren, Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten in an sich bekannter Weise gewonnen werden können, die Biuret- oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Modifizierungsprodukte dieser technischen Polyisocyanate und insbesondere NCO-Präpolymere der genannten Art auf Basis dieser technischen Polyisocyanate einerseits und der beispielhaft genannten einfachen Polyolen und/oder Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen andererseits sowie beliebigen Gemische derartiger Polydiisocyanate.

Besonders bevorzugt sind Isocyanate folgender Struktur oder deren Gemische:



dabei bedeutet R entweder offenkettige aliphatische oder cycloaliphatische Reste mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen.

Der Anteil der aliphatischen Isocyanate b) der Isocyanatzubereitung entspricht 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 75 Gew.-% an der Gesamtmasse, ohne Trägermaterial gerechnet.

Bei der Katalysatorkomponente c) handelt es sich um aminische Katalysatoren, bevorzugt jedoch um Bis-morpholinodiethylether, wie in EP-PS 86 621 verwendet, oder um Zinnkatalysatoren, bevorzugt jedoch um Dialkylzinndilaurat, blockiert mit Tosylisocyanat wie in der DE-PS 33 26 566 beschrieben.

Gleichfalls katalytisch wirksam und auch bevorzugt sind auf Aminen gestartete Polyether, welche durch einen Gehalt an tert.-Amin von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt aber 0,1 bis 1 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Isocyanat-Zubereitung) die Aushärtezeiten der unter a) beschriebenen Präpolymere bestimmen und als Bestandteil der auf Seite 6 erwähnten Präpolymere in die Rezeptur Eingang finden.

Bei den Hilfs- und Zusatzmitteln d) handelt es sich um Octamethyl-cyclotetrasiloxan; die Aufwandsmenge beträgt:

0,01 bis 7 Gew.-%, bevorzugt sind 0,02 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 0,05 bis 4 Gew.-%.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind zu nennen:

Gleitmittel gemäß EP-A 02 21 669 bzw. EP-A 03 05 804.

Über die genannten Komponenten d) hinaus können auch gegebenenfalls die aus der Klebstoff- und Lacktechnologie bekannten Lösungsmittel wie z. B. Toluol, Xylol, Ethylacetat, Butylacetat, Methylethylketon, Methy-

isobutylketon, Ethylenglykol-monoethyletheracetat oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel verwendet werden. Weitere Komponenten d) sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe oder Verlaufshilfsmittel sowie UV-Stabilisatoren. Bedeutsam sind ferner Substanzen, welche die Viskosität der Präpolymere einzustellen helfen bzw. ermäßigen und dabei nicht durch unangenehme Nebeneffekte, wie fettige Oberfläche oder Ausschwitzen der Substanz beim Aushärten, auffallen. Bevorzugte Substanzen dieser Art sind n-Alkylbenzole, besonders bevorzugt ist n-Dodecylbenzol in einem Gehalt von 5 bis 25 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile der gesamten Mischung.

Als Trägermittel kommen massive oder poröse Folien oder auch Schaumstoffe aus natürlichen oder synthetischen Materialien (z. B. Polyurethan) in erster Linie luftdurchlässige, flexible Flächengebilde auf textiler Basis in Betracht, vorzugsweise mit einem Flächengewicht von 20 bis 1000 g/m², insbesondere von 30 bis 500 g/m². Als Flächengebilde seien beispielsweise genannt:

1. Textile Gewebe, Gewirke oder Gestricke eines Flächengewichts von 20 bis 200 g/m², vorzugsweise 40 bis 100 g/m² mit einer Fadenzahl von vorzugsweise 2 bis 20 Fäden je laufenden Zentimeter in der Längs- und Querrichtung. Das textile Gewebe oder Gewirke kann aus beliebigen natürlichen oder synthetischen Garnen hergestellt sein. Vorzugsweise werden jedoch Gewebe oder Gewirke eingesetzt, die aus Baumwollgarnen oder aus Mischgarnen hergestellt worden sind, die ihrerseits sowohl aus hydrophoben Fäden bzw. Fasern eines hohen E-Moduls (beispielsweise Polyester) und hydrophilen natürlichen oder synthetischen Fäden bzw. Fasern (beispielsweise Baumwolle oder Polyamid) erhalten worden sind.

2. Glasfasergewebe, -gewirke oder -gestricke eines Flächengewichts von 60 bis 500 g/m², vorzugsweise 100 bis 400 g/m², hergestellt aus Glasfasergarnen mit einem E-Modul von 7000 bis 9000 (daN/mm²), und einer Fadenzahl von 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 7 in Längsrichtung und mit einer Fadenzahl von 3 bis 10, bevorzugt 4 bis 6 in Querrichtung je Zentimeter Glasfasergewebe, die durch eine spezielle Art der Hitzebehandlung eine Längselastizität von 10 bis 30% besitzen, sind bevorzugt. Die Gewirke können sowohl geschichtet als auch ungeschichtet sein.

3. Nicht gebundene oder gebundene oder genadelte Vliese auf Basis von anorganischen und vorzugsweise organischen Fasern eines Flächengewichts von 30 bis 400 g/m², vorzugsweise 50 bis 200 g/m².

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Versteifungsverbände in Form von Schalen oder Schienen kommen auch Vliese mit Flächengewichten bis 1000 g/m² in Betracht. Erfindungsgemäß geeignete Trägermaterialien werden beispielsweise auch in US-PS- 41 34 397, US-PS 36 86 725, US-PS 38 82 857, DE-PS 32 11 634 und EP-PS 61 642 beschrieben.

Bei den erfindungsgemäßen Stützverbänden ist das Trägermaterial mit einer Menge von 25 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Stützverband, beschichtet und/oder imprägniert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Stützverbänden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß bei weitgehenden Feuchtigkeitsausschluß eine Polyisocyanat-Zubereitung bestehend aus:

- a) mindestens einem aromatischen Polyisocyanat,
- b) mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat,
- c) mindestens einem Katalysator und
- d) Hilfs- und Zusatzstoffen,

wobei es sich bei dem aliphatischen Polyisocyanat um eine Verbindung der vorstehend beschriebenen Art handelt, homogen über die Fläche des Trägermaterials verteilt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man unter weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit. Bevorzugt wird bei einer relativen Feuchte kleiner 1% (bei 21°C), besonders bevorzugt bei kleiner 0,5% (bei 21°C), gearbeitet.

Für die Beschichtung bzw. Imprägnierung kann die Polyisocyanat-Zubereitung in einem inerten Lösungsmittel gelöst sein, das nach dem Beschichtungsvorgang wieder abgezogen wird.

Inerte Lösungsmittel können beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorethan oder Chloroform, Ketone wie Aceton und Methylethylketon sein, Ester wie Essigsäureethylester und Butylacetat, Aromaten wie Toluol, Xylol oder entsprechend derivatisierte Typen, die keinen Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff besitzen.

Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Stützverbände wie folgt hergestellt werden:

Im allgemeinen läßt man das Trägermaterial über eine Walze laufen und trinkt es mit der Polyisocyanat-Zubereitung gegebenenfalls in einem Lösungsmittel. Unmittelbar nach der Beschichtung bzw. Imprägnierung wird das Verbandsmaterial in der gewünschten Länge (in der Regel 2 bis 11 Meter) auf geeignete Spulen aufgerollt und in einer luft- und wasserdichten Folie (z. B. aus Kunststoff-Aluminiumlaminat) oder anderen völlig dichten Behältern versiegelt, wie es in der DE-A 23 57 931, DE-A 26 51 089 und DE-A 30 33 569 beschrieben wird.

Unmittelbar vor der Anwendung wird das Material aus der Verpackung entnommen und um den zu schützenden Körperteil gewickelt, der gegebenenfalls zuerst mit einem geeigneten Polster- bzw. Unterfütterungsmaterial (z. B. Polyestervlies) umgeben wurde.

Für eine Aushärtung mit Wasser werden beispielsweise Katalysatorkonzentrationen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,5 bis 12 Gew.-%, verwendet.

Für eine Aushärtung durch Luftfeuchtigkeit werden Katalysatorkonzentrationen von 1,0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 14 Gew.-%, bevorzugt.

Vorteilhafterweise beginnt die Härtungsreaktion des erfindungsgemäßen Verbandmaterials nicht sofort bei dem Kontakt mit Wasser. Die eigentliche Vernetzungsreaktion zwischen Isocyanatgruppen und Wasser setzt erst nach einer gewissen Zeit ein, die ihrerseits wieder über die Konzentration an Katalysator eingestellt werden kann. Während dieser Anfangsphase des Aushärtens kann der Verband angelegt und modelliert werden.

Die neuartige Polyurethanzubereitung zur Herstellung der Stützverbände erfüllt alle vom Anwender geforderten Eigenschaften:

Insbesondere die niedrige Viskosität der NCO-relativen Harzbeschichtung und die schnelle Aushärtung sind für die Produktion und die Anwendung von besonderer Wichtigkeit. Es ist als ausgesprochen überraschend anzusehen und war für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß eine derartige Formulierung mit aliphatischen, modifizierten Polyisocyanaten die gewünschte schnelle Abbindung ergibt, wo doch bekannt ist, daß aliphatische Polyisocyanate in ihrer Reaktivität gegenüber Wasser und Nucleophilen wesentlich langsamer sind als aromatische Polyisocyanate.

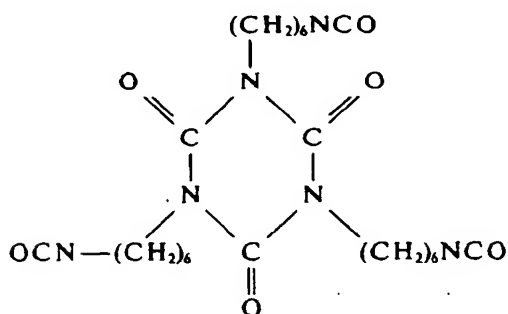
Die Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen ist bei der neuen Polyisocyanatzubereitung ebenfalls möglich. So läßt sich das in EP-A-3 05 804 beschriebene Modellier- und Gleitmittel ebenfalls problemlos in die Zubereitung einarbeiten. Die Verwendung von Katalysatoren und Stoppern wie z. B. Tosylisocyanat ist ebenfalls möglich.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Hierin bedeutet:

Isocyanat 1: Bis-(4-isocyanatophenyl)methan, das carbodiimidisierte Anteile enthält, NCO-Gehalt: 30 Gew.-%.

Isocyanat 2: Trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat

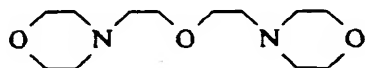
Struktur:



Polyether 1: Polyetherdiol, durch Propoxylierung von Propylenglykol erhalten, OH-Zahl 112 mg KOH/g

Polyether 2: Polyethertriol, durch Propoxylierung von Glycerin erhalten, OH-Zahl 250 mg KOH/g

DMDEE: Dimorpholinodiethylether



MDI: Bis-(4-isocyanatophenyl)methan.

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäßes Prepolymer)

In einem Dreihalskolben werden bei Raumtemperatur vorgelegt: 56 Gew.-Teile Polyether 1, 38 Gew.-Teile Polyether 2, 6,3 Gew.-Teile DMDEE und 63,6 Gew.-Teile n-Dodecylbenzol. Nach Zugabe von 90 Gew.-Teilen Isocyanat 1 wird so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 5,9 Gew.-% beträgt. Sodann werden 170 Gew.-Teile Isocyanat 2 untergerührt. Der Isocyanatgehalt beträgt dann 12,3 Gew.-%, die Viskosität des Gemisches liegt bei 11 830 mPa·s (bei 25°C). Der gelchromatographisch ermittelte Gehalt an freiem MDI betrug 3,8 Gew.-%.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Prepolymer)

Wie in Beispiel 1 werden bei Raumtemperatur vorgelegt: 56 Gew.-Teile Polyether 1, 38 Gew.-Teile Polyether 2, 6,3 Gew.-Teile DMDEE und 40 Gew.-Teile n-Dodecylbenzol. Nach Zugabe von 90 Gew.-Teilen Isocyanat 1 wird so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 6,5 Gew.-% beträgt. Sodann werden 170 Gew.-Teile Isocyanat 2 untergerührt. Der Isocyanatgehalt beträgt dann 13,1 Gew.-%, die Viskosität des Gemisches liegt bei 26 070 mPa·s (bei 25°C). Der gelchromatographisch ermittelte Gehalt an freiem MDI betrug 3,9 Gew.-%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, Semiprepolymer, nur aromatisches Isocyanat)

Wie in Beispiel 1 werden bei Raumtemperatur vorgelegt: 19,24 Gew.-Teile Polyether 1, 12,83 Gew.-Teile Polyether 2 und 1,59 Gew.-Teile DMDEE. Nach Zugabe von 64,88 Gew.-Teilen Isocyanat 1 wird so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 15,6 Gew.-% beträgt. Die Viskosität des Präpolymers beträgt 24 580 mPa·s bei 25°C.

Beispiel 4 (Herstellung von Verbänden mit den Polyisocyanat-Zubereitungen aus den Beispielen 1 bis 3)

Zur Herstellung eines Probeverbandes wird ein Glasfasergewirke (Breite 7,5 cm, Quadratmetergewicht 290 g/m²) mit einer 80% des Gewichts betragenden Menge der Polyisocyanat-Zubereitung in Methylenchlorid (Gewichtsverhältnis Polyisocyanat-Zubereitung: Verbandsmaterial = 1,5 : 1) getränkt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Auf diese Weise entsteht der später zum Einsatz gelangende Stützverband.

Durch Eintauchen in Wasser wird der Stützverband benetzt und auf eine Kartenhülse aufgewickelt. Nach den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten ist der Probeverband ausgehärtet.

Tabelle 1

Harz/ Beispiel	Gewicht des Verbandes [g]	Harzgewicht [g]	Menge CH ₂ Cl ₂ u. Harz [g]	Zeit bis z. kleb- freiem Zustand [min]	Aushärte- zeit [min]
1	31,80	25,44	63,60	7	15
2	33,02	26,42	66,05	4	13
3	31,95	25,56	63,90	3	8

Patentansprüche

1. Polyurethan-Stützverbände, die auf einem flexiblen Trägermaterial eine Zubereitung enthalten, die aus
 - a) mindestens einem aromatischen Polyisocyanat,
 - b) mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat, welches der allgemeinen Formel



entspricht, in der

$n = 2$ bis 4 und

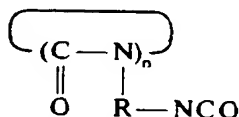
P — einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
 — einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
 — einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 25, vorzugsweise 7 bis 21 C-Atomen

bedeutet,

- c) mindestens einen Katalysator und
- d) Hilfs- und Zusatzstoffen,

besteht.

2. Polyurethan-Stützverbände gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem aliphatischen Isocyanat b) um Verbindungen der allgemeinen Struktur oder deren Gemische



mit

$n = 2, 3$ und

R = entweder offenkettige aliphatische oder cycloaliphatische Reste mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen handelt.

3. Polyurethan-Stützverbände gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanat-Zubereitung 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 75 Gew.-% an dem aliphatischen Isocyanat gemäß den Ansprüchen 1 und 2 enthält.

4. Polyurethan-Stützverbände gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanat-Zubereitung zusammen mit dem flexiblen Trägermaterial weniger als 2 Gew.-% freies 4,4'-Diphenylurethan-diisocyanat enthalten.

5. Polyurethan-Stützverbände gemäß Ansprüchen 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfs- und Zusatzstoffe d) n-Alkylbenzole in einen Gehalt von 5 bis 25 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zubereitung a) – d) eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Stützverbänden gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß eine Zubereitung gemäß Ansprüchen 1 bis 5 homogen über die Fläche des Trägermaterials verteilt wird.